



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 196 34 477 A 1

⑯ Int. Cl. 6:  
C 08 F 297/00  
B 01 F 17/52

DE 196 34 477 A 1

⑯ Aktenzeichen: 196 34 477.8  
⑯ Anmeldetag: 27. 8. 96  
⑯ Offenlegungstag: 11. 12. 97

⑯ Innere Priorität:

196 22 614.7 05.06.96

⑯ Anmelder:

Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

⑯ Erfinder:

Allgaier, Jürgen, Dr., 52074 Aachen, DE; Willner, Lutz, Dr., 52070 Aachen, DE; Richter, Dieter, Prof. Dr., 52428 Jülich, DE

⑯ Entgegenhaltungen:

US	48 12 269
US	42 54 238
US	31 75 997
EP	05 83 955
=US	54 49 513
EP	05 47 324

Basis-Abstract 86:414336;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren zur Herstellung von hydrophob-hydrophilen AB-Blockcopolymeren

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hydrophob-hydrophilen AB-Blockpolymeren, bei denen der Block A aus der Monomereinheit a = konjugiertes Dien und der Block B aus der Monomereinheit b = Epoxid besteht, sowie das durch das Herstellungsverfahren synthetisierte AB-Blockpolymer und Mycellare Systeme, welche aus dem AB-Blockpolymer gebildet werden. Erfindungsgemäß erfolgt die Synthese des AB-Blockpolymers in zwei Schritten, bei dem der erste Schritt die Herstellung des Blockes A in einem unpolaren Lösungsmittel und der zweite Schritt die Herstellung des Blockes B in einem polaren Lösungsmittel ist.

DE 196 34 477 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 97 702 050/434

15/23

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hydrophob-hydrophilen AB-Blockcopolymeren nach Anspruch 1 sowie das nach dem Herstellungsverfahren synthetisierte AB-Blockcopolymer und aus dem 5 AB-Blockcopolymer hergestellte mycellare Strukturen.

Nach dem Stand der Technik sind bereits AB-Blockpolymere bei denen der Block A Monomereinheiten enthält, die konjugierte Diene, wie 1,3-Diene sind, und der Block B Monomereinheiten b enthält, die Epoxide sind, bekannt. Solche Polymere bilden aufgrund der Inkompabilität der Blöcke A und B als Feststoff mikrophasengetrennte Systeme und in den meisten Lösungsmitteln mycellare Strukturen (= entgegengesetztes Löslichkeitsverhalten der Blöcke A und B in polaren und unpolaren Lösungsmitteln).

So wird durch die Veröffentlichung von M. Gervais, B. Gallot in *Makromol. Chem.* 178, 1577, (1977) und das niederländische Patent Nr. 7.308.061 eine Synthese von Blockcopolymern der Struktur AB beziehungsweise ABA beschrieben, bei denen A Polybutadien oder Polyisopren und B Polyethylenoxid ist. Die Synthese erfolgt dabei in einer Eintopfreaktion durch sukzessive Zugabe des Dienomeren und des Ethylenoxides zu mono- oder 15 bifunktionellen Organonatrium- oder Organokaliuminitiatoren in Tetrahydrofuran (THF) als polarem Lösungsmittel.

Das deutsche Patent Nr. 23 22 079 beschreibt die Synthese eines AB-Blockcopolymeren, wobei A Polybutadien und B Polyethylenoxid ist. Auch hier erfolgt die Synthese in einer Eintopfreaktion durch sukzessive Zugabe der Monomere Butadien und Epoxid zum Initiator sec. Butyllithium in Benzol. Da dieser Initiator Ethylenoxid 20 nicht zu polymerisieren vermag, wird nach der Zugabe des Epoxids Kalium-tert.-butanolat zugegeben. Dadurch werden 20% des Epoxids polymerisiert. Mit Hilfe eines Nickelkatalysators werden anschließend 95% der olefinischen Doppelbindungen hydriert.

Das US-Patent Nr. 4.254.238 beschreibt die Synthese von Ppropfpolymeren. Ausgangspolymeren sind hierbei Polydiene, die nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Durch Reaktion der Polydiene mit Diaminen und 25 Organolithiumverbindungen werden polymerisationsaktive Zentren auf dem Ausgangspolymer geschaffen. Die Zugabe von Epoxid und anschließendes Ansäuern führt zur Bildung funktioneller OH-Gruppen am Polymerrückgrat. Durch Umsatz mit Kaliumorganischen Reagenzien werden OH-Gruppen deprotoniert und durch Zugabe von Ethylenoxid Polyethylenoxidblöcke aufpolymerisiert.

Die von M. Gervais, B. Gallot in *Makromol. Chem.* 178, 1577, (1977) und in dem niederländischen Patent mit der Nummer 7.308.061 beschriebenen Synthesen zeigen eine sehr hohe Reaktivität der Agenzien, mit dem Ergebnis, daß es während der Reaktion zu Kettenabbrüchen oder zur Ausbildung von Seitenketten kommt. Das Ergebnis ist ein uneinheitliches Reaktionsprodukt, welches Moleküle mit Molekülböcken A und/oder B aufweist, die eine uneinheitliche Länge haben oder nicht linear, sondern verzweigt sind. Entsprechend lassen diese Synthesen keine Steuerung der Reaktion im Hinblick auf die genaue molekulare Zusammensetzung der Zielverbindung zu.

Die im deutschen Patent Nr. 23 22 079 beschriebene Synthese führt zu einem Reaktionsgemisch, welches sowohl Lithium- als auch Kaliumionen aufweist. In diesem Gemisch findet eine Aufpolymerisation des Epoxids auf das Polydien nur zu 20% statt, wodurch zum einen ein hoher Grad an nicht reagierten Edukt im Polymerisat verbleibt und eine aufwendige Nachreinigung erfolgen muß. Diese 20% enthalten jedoch noch Homopolymeranteile, also Polymeranteile, die nur aus Epoxidmonomeranteilen gebildet sind, so daß zum einen eine Verunreinigung durch das Homopolymer zu verzeichnen ist und zum anderen weniger als 20% auf den Block A aufpolymerisiert werden. Es muß erheblich mehr Ausgangsstoff eingesetzt werden, als tatsächlich zum erwünschten Produkt umgesetzt wird, so daß dieses Verfahren zu seinem hohen Aufarbeitungsaufwand auch noch hohe Kosten verursacht. Zusätzlich kommen Entsorgungsprobleme zum Tragen.

Die in der US-4.254.238 beschriebene Reaktion läuft unter sehr aggressiven Bedingungen ab und verläuft daher ebenfalls sehr unkontrolliert. So werden zum Beispiel Ketten gespalten. Zusätzlich verbleibt in der Lösung lithiiertes Tetramethylethyldiamin (TMEDA) und unreagiertes Butyllithium. Unter den Reaktionsprodukten befindet sich auch ein Anteil von Homopolyethylenoxid, also ein Polymerisat, welches lediglich aus Epoxid-Einheiten gebildet ist. Wie jedoch die Veröffentlichung "Synthesis and properties of uniform polyisoprene networks. L. synthesis and characterization of  $\alpha,\omega$ -dihydroxypolyisoprene" aus der Zeitschrift *Rubber chemistry and technology* Vol. 49, S. 303 (1976) zeigt, fallen die Reaktionsintermediäre, die nur zwei  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}^-$ -Seitenketten aufweisen, unter Bildung von Komplexen mit den Metallionen aus der Lösung aus. Das Ergebnis ist ein uneinheitliches Produkt, welches einen hohen Anteil an unreagierten Komponenten und Nebenprodukten enthält.

Keines der angegebenen Verfahren ist dazu in der Lage, ein AB-Blockcopolymer bereitzustellen, welches in seiner chemischen Beschaffenheit bezüglich der Linearität und Kettenlänge klar definiert und frei von Nebenprodukten ist. Die Blöcke A, die sich aus dem monomeren Dien zusammensetzen, weisen in dem Niederländischen Patent Nr. 7.308.061 eine Mischstruktur aus 1-4- und 1-2-bzw. 3-4-Polymerisat auf.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von AB-Blockcopolymeren mit den Monomereinheiten a = konjugiertes Dien und den Monomereinheiten b = Epoxid zu schaffen, das sowohl zu einem strukturell klar definierten Produkt führt, bei dem die Kettenlängen der Blöcke A und B frei wählbar und durch die Reaktionsbedingungen einstellbar sind, bei dem keine Verzweigung des Produkts in Form von Seitenketten erfolgt und bei dem keine Nebenprodukte, wie Homopolymer A oder B, gebildet werden. Außerdem sollen die Blöcke A einen sehr hohen Anteil an 1,4-Polymerisat aufweisen. Der Aufwand für Nachreinigung soll so gering wie möglich gehalten werden. Das Verfahren soll kostengünstig sein.

Es soll ein Polymerisat zur Verfügung gestellt werden, das eine niedrige Glasübergangstemperatur des Blockes A hat und es soll ein AB-Blockcopolymer geschaffen werden, welches in Lösungsmitteln mycellare Strukturen bilden kann.

Ausgehend vom Oberbegriff des Anspruchs 1 wird die Aufgabe erfindungsgemäß gelöst, mit den im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen Merkmalen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es nunmehr möglich, ein AB-Blockcopolymer zur Verfügung zu stellen, das in den Kettenlängen der Blöcke A und B sowie in deren Längen zueinander klar definiert ist. Das Produkt weist keine Verzweigung durch Seitenketten auf. Es lassen sich nunmehr je nach Wunsch Moleküle maßschneidern, die den jeweiligen Erfordernissen an Kettenlänge Molekulargewicht, Polaritätsanteil oder Viskosität gerecht werden. Der Umsatz der Ausgangsstoffe ist quantitativ und es läßt sich ein Produkt herstellen, dessen Block A einen ca. 95%-igen Anteil an 1,4-Additionsprodukt aufweist. Je nach Anforderungen ist man nicht mehr darauf angewiesen, äquivalente Mengen an Natrium- oder Kaliumorganyl für die Polymerisation des Epoxides, entsprechend den OH-Gruppen, die durch Zugabe einer Einheit Epoxid in den Block A entstanden ist, zuzugeben. Trotzdem erhält man ein homogenes Wachstum.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Im Folgenden soll das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren für AB-Blockcopolymeren beschrieben werden.

Die Zeichnungen veranschaulichen beispielhaft die aus den AB-Blockcopolymeren hergestellten mycellaren Strukturen.

Es zeigt:

Fig. 1 eine sphärische mycellare Struktur des AB-Blockcopolymers in einem Lösungsmittel (auch elipsoid möglich).

Fig. 2 eine zylinderförmige mycellare Struktur des AB-Blockcopolymers in einem Lösungsmittel.

Fig. 3 eine lamellare mycellare Struktur des AB-Blockcopolymers in einem Lösungsmittel.

Alle in den Fig. 1 bis 3 gezeigten Strukturen sind sowohl in unpolaren Lösungsmitteln (hier wird der Block A gelöst) als auch in polaren Lösungsmitteln (hier wird der Block B gelöst) möglich.

Tabelle 1 zeigt die in den Beispielen angegebenen Versuchsergebnisse.

In ihr sind:

PI = OH-endfunktionalisiertes Polyisopren

PEP = OH-endfunktionalisiertes Poly(ethylenpropylen)

PEO = Polyethylenoxidblock im Copolymer

a mittels GPC bestimmt

b aus  $M_n$  PEP und der Zusammensetzung mittels NMR bestimmt

25

$M_n$  = Zahlenmittleres Molekulargewicht

30

$M_w$  = Gewichtsmittleres Molekulargewicht

35

GPC = Gelpermeationschromatographie.

40

Die Herstellung der erfindungsgemäßen AB-Blockcopolymeren erfolgt in einer zweistufigen Synthese, bei der im ersten Schritt ein konjugiertes Dien in einem unpolaren Lösungsmittel unter Verwendung eines Initiators mit bekannten Methoden anionisch polymerisiert wird. Als Initiator wird ein Lithiumorganyl eingesetzt. Unter einem AB-Blockcopolymer im Sinne der Erfindung ist ein Polymer mit mindestens einem Block A und mindestens einem weiteren Block B zu verstehen. Neben der Struktur AB ist auch die Struktur BAB erfindungsgemäß. Der Block A setzt sich dabei aus einer Monomereinheit a oder aus einem Gemisch der Monomereinheiten a, a', a'' usw. zusammen. In Analogie enthält der Block B Monomereinheiten b oder ein Gemisch b, b', b'' usw. Die Monomere a sind im allgemeinen konjugierte Diene jedoch insbesondere 1,3-Diene. Bevorzugt sind 1,3-Diene, die lediglich kurze Seitenketten tragen, jedoch können je nach gewünschtem Produkt auch Diene eingesetzt werden, die entweder längere Seitenketten haben oder in denen die Dienstruktur nicht terminal sondern in einer Kette angeordnet ist. Weiterhin können auch isolierte Doppelbindungen in das Molekül eingebaut sein. Beispihaft können folgende Verbindungen genannt werden.

45

1,3 Butadien, Isopren, 2,3 Dimethylbutadien, 1,3 Pentadien, 1,3 Dimethylbutadien, 2,4 Hexadien: Anstelle der Methylgruppen können auch Phenylgruppen oder deren Alkylderivate stehen. Entscheidend für die Auswahl der Monomere a ist, daß sie einen unpolaren Polymerblock A bilden.

50

Das Monomer b des Blockes B ist ein Epoxid. In der einfachsten Ausführungsform kann das Epoxid Ethylenoxid sein, jedoch können auch mit Substituenten versehene Epoxide zur Synthese herangezogen werden. Die Substituenten können Alkyl- oder Arylsubstituenten sein. Entscheidend für die Auswahl der Monomere b ist, daß sie einen Polymerblock B bilden, der wasserlöslich ist. Es können somit auch andere Monomere herangezogen werden, die dieses Resultat gewährleisten.

55

Für die Monomeren a, a', a'' und b, b', b'' usw. ist die Erfindung jedoch nicht auf die angegebenen Beispiele beschränkt.

60

Als Initiatoren für die anionische Polymerisation des Blockes A werden Lithiumorganyle, wie sec. Butyllithium oder tert.-Butyllithium eingesetzt. Dabei findet das Lithium-Ion als Gegenion aus Gründen der Löslichkeit des Organyls bevorzugte Anwendung. Jedoch ist entscheidend, daß das Organylanion in dem unpolaren Lösungsmittel, welches in dem ersten Reaktionsschritt eingesetzt wird, eine Löslichkeit des reaktiven Agens in dem Lösungsmittel ermöglicht. Der Einsatz von bifunktionellen Lithiumorganyle, wie einem 2:1 Addukt aus sec. Butyllithium und 1,3-bis(1-phenylethenyl)benzol (MDDPE), führt im weiteren Reaktionsverlauf zu AB-Blockcopolymeren der Struktur BAB. Die Steuerung des Reaktionsverlaufes hinsichtlich der Linearität der Produkte ergibt sich aus der Unpolarität des Lösungsmittels.

65

Als unpolares Lösungsmittel im Sinne der Erfindung ist ein unpolarer aromatischer oder aliphatischer Kohlenwasserstoff zu verstehen.

Beispielhaft kann hier Benzol, c-Hexan, iso-Pentan, also verzweigte Alkane, und Alkan genannt werden. Nachdem das Monomer a in dem unpolaren Lösungsmittel mittels des Organylanions zu einem Block A polymerisiert wurde, wird am Ende zu den noch aktiven Kettenenden eine Monomereinheit b aufpolymerisiert.

Weiterpolymerisation findet aufgrund der Verwendung von Lithiuminitiatoren nicht statt. Nach Beenden der Reaktion mittels Säure wird das mit alkoholischen OH-Gruppen funktionalisierte Polymer A(OH) erhalten. Anschließend kann A—OH unter Verwendung gängiger Methoden zum Polyolefin A(H)—OH hydriert werden. Die endständigen OH-Gruppen werden dadurch nicht angegriffen.

5 Um Lithiumsalze aus dem Polymer A—OH bzw. A(H)—OH abzutrennen, kann A—OH oder A(H)—OH ausgefällt werden. Dies hat den Vorteil, daß  $\text{Li}^+$ -Ionen die Folgereaktion nicht stören.

Nachdem das Zwischenprodukt A(H)—OH oder A—OH ausgefallen ist, kann es isoliert und erhitzt werden, um Verunreinigungen zu entfernen. Die für die Weiterverarbeitung störenden protischen Verunreinigungen, wie Wasser, Alkohole und Säure, werden durch mehrmaliges Auflösen der Polymere A—OH bzw. A(H)—OH in Benzol und anschließendem Abdestillieren bzw. Verdampfen des Benzols unter Vakuumbedingungen erreicht. 10 Anstelle des Benzols kann auch ein anderes Lösungsmittel, wie THF oder Toluol treten. Das Lösungsmittel soll dabei die Polymere A—OH bzw. A(H)—OH lösen und flüchtige protische Verunreinigungen entfernen. Das Polyolefin A(H)—OH kann aufgrund dessen hoher thermischer Stabilität zwischen den einzelnen Destillationszyklen unter Vakuumbedingungen auf 100 bis 120°C erhitzt werden, was die Effektivität des Reinigungsprozesses erhöht. Je nach Produkteigenschaft kann auch auf höhere Temperaturen, wie 150 bis 180°C erhitzt werden. 15 Das Zwischenprodukt A(H)—OH kann alternativ durch anschließendes Erhitzen unter Vakuumbedingungen von den störenden Verunreinigungen befreit werden. Das mehrmalige Auflösen des Polymers im Lösungsmittel und Abdestillieren des Lösungsmittels entfällt dadurch.

20 Im zweiten Schritt wird A—OH bzw. A(H)—OH ohne zwischenzeitlichen Luftkontakt zulassen unter den für die anionische Polymerisation üblichen Reinheitsbedingungen in trockenem THF oder einem anderen polaren Lösungsmittel gelöst. Als weitere polare Lösungsmittel sind beispielsweise Ether wie Diethylether, oder tert. Amine geeignet. Jedoch ist die Wahl der Lösungsmittel nicht aus die hier angegebenen Beispiele beschränkt. Mittels Kalium- oder Natriumorganischer Reagenzien, wie Cumylkalium werden die endständigen OH-Gruppen der Verbindungen A(H)—OH bzw. A—OH deprotoniert und in die Makroinitiatoren A—OK, A—ONa bzw. 25 A(H)—OK oder A(H)—ONa überführt. Jedoch werden Kaliumverbindungen bevorzugt. Durch Zugabe des Epoxids wird der Block B aufpolymerisiert und die Reaktion anschließend durch Zugabe von Säure beendet. Es können jedoch alle Metallorganyle eingesetzt werden, die die Löslichkeit des Organys und der Reaktionsintermediäre gewährleisten und die Polymerisation des Epoxides erlauben. Beispielhaft sind hier Benzylkalium, Flurenlykalium und Naphthylkalium zu nennen. Als Initiatoren können auch Metallhydride, wie NaH oder KH 30 oder die reinen Almakimetalle, wie Natrium oder Kalium eingesetzt werden.

Alternativ zur Hydrierung nach dem ersten Schritt, kann die Hydrierung auch in Anschluß an die Aufpolymerisierung des Blockes B erfolgen.

Die Synthese der erfundungsgemäßen AB-Blockcopolymere kann unter Schutzgas oder im Vakuum, beispielsweise bei  $10^{-4}$  mbar, durchgeführt werden.

35

### Beispiele

#### Beispiel 1

40 Polysisopren-Polyethylenoxid-Blockcopolymer 22,00 g Isopren, welches zuvor 14 Stunden bei Raumtemperatur über lösungsmittelfreiem Dibutylmagnesium und 20 Minuten bei  $-10^\circ\text{C}$  über lösungsmittelfreiem n-Butyllithium getrocknet wurde, werden unter Hochvakuumbedingungen in ein 500 ml Glasreaktor einkondensiert. 300 ml über n-Butyllithium getrocknetem Cyclohexan werden zukondensiert. Aus einer am Reaktor angebrachten Ampulle werden 1,00 mmol sec-Butyllithium als Lösung in Cyclohexan zugegeben. Nach 24 Stunden werden 45 über eine weitere Ampulle 0,72 g entgastes und über Calciumhydridpulver getrocknetes Ethylenoxid zugegeben. Nach weiteren 14 Stunden wird die Polymerisation durch Zugabe von Essigsäure abgebrochen. Das OH-endfunktionalisierte Polysisopren wird durch Ausfällen in Methanol isoliert.

8,17 g des Polymers werden in 60 ml über n-Butyllithium getrocknetem Benzol gelöst. Das Lösungsmittel wird 50 unter Hochvakuumbedingungen abdestilliert und das Polymer unter Hochvakuumbedingungen 20 Stunden gerührt. Der gesamte Vorgang wird noch zweimal wiederholt. Anschließend wird das Polymer ohne Luftkontakt zuzulassen in 60 ml über einem Gemisch aus Natrium-Kaliumlegierung und Benzophenon getrocknetem THF 55 gelöst. Unter Hochvakuumbedingungen wird zur Polymerlösung eine 0,05 molare Lösung von Cumylkalium in THF zugegeben, bis eine leichte Orangefärbung der Polymerlösung bestehen bleibt. Zur Polymerlösung werden unter Hochvakuumbedingungen 5,89 g entgastes und über Calciumhydrid gereinigtes Ethylenoxid sowie 150 ml THF gegeben. Die Weiterpolymerisation wird drei Tage bei  $50^\circ\text{C}$  weitergeführt und danach durch Zugabe von 60 Essigsäure beendet. Das Blockcopolymer wird durch Ausfällen in  $-20^\circ\text{C}$  kaltem Aceton gereinigt.

Das AB-Blockcopolymer bildet in Wasser lösliche Mycelen in der Größenordnung von  $\mu\text{m}$ .

#### Beispiel 2

60

Poly(ethylenpropylen) Polyethylenoxid Blockcopolymer: 7,2 g OH-endfunktionalisiertes Polysisopren aus Beispiel 1 werden in 600 ml Heptan gelöst und unter Zuhilfenahme eines Palladium/Bariumsulfatkatalysators bei 90°C und 40 bar Wasserstoffdruck hydriert. Das erhaltene OH-endfunktionalisierte Poly(ethylenpropylen) wird durch Fällen in Methanol gereinigt und unter Rühren drei Tage bei 100°C im Hochvakuum getrocknet. Das Aufpolymerisieren des Polyethylenoxidblocks geschieht wie in Beispiel 1 beschrieben unter Verwendung von 65 5,51 g OH-endfunktionalisiertem Poly(ethylenpropylen) und 2,75 g Ethylenoxid. Die Reinigung des Produkts geschieht ebenso wie in Beispiel 1 beschrieben.

## Beispiel 3

Poly(ethylenpropylen) Polyethylenoxid Blockcopolymer: Unter Verwendung von 29,08 g Isopren, 800 ml Benzol, 6,53 mmol t-Butyllithium und 2,38 g Ethylenoxid wird wie in Beispiel 1 OH-endfunktionalisiertes Polyisopren hergestellt. Die Hydrierung des Polyisoprens erfolgt nach Beispiel 2. Die Umsetzung von 1,28 g OH-endfunktionalisiertem Poly(ethylenpropylen) mit 4,04 g Ethylenoxid erfolgt ebenso wie in Beispiel 2.

Das AB-Blockcopolymer bildet Mycelien in Dekan.

5

## Beispiel 4

Poly(ethylenpropylen) Polyethylenoxid Blockcopolymer: 3,64 g OH-endfunktionalisiertes Poly(ethylenpropylen) werden mit 1,18 g Ethylenoxid wie in Beispiel 2 umgesetzt. Die Reinigung des Produkts geschieht durch Ausfällen in Wasser.

10

## Beispiel 5

15

Polyisopren-Polyethylenoxid-Blockcopolymer: Zu 2,14 g OH-endfunktionalisiertem Polyisopren aus Beispiel 3 werden unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben 50 Mol% der Menge an Cumylkalium gegeben, die für eine vollständige Deprotonierung der polymeren OH-Gruppen nötig sind. Die Anzahl der OH-Gruppen wird aus der eingesetzten Menge und dem Molekulargewicht des OH-endfunktionalisierten Polyisoprens berechnet. Die Umsetzung mit 6,75 g Ethylenoxid erfolgt wie in Beispiel 1 mit Ausnahme der Reaktionszeit, die 7 Tage beträgt.

20

Die Blockcopolymere aus den Beispielen 1–5 werden mittels GPC auf das Vorhandensein von Polyisopren-, Poly(ethylenpropylen)- und Polyethylenoxid-Homopolymeren hin untersucht. In keinem Fall können nachweisbare Mengen Homopolymer festgestellt werden (Nachweisgrenze kleiner 1%).

25

Die Charakterisierung der Molekulargewichte der Polymere aus Beispiel 1–5 ist in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

30

Zum erstenmal ist es möglich, AB-Blockcopolymere, umfassend einen Polydienblock A und mindestens einen Epoxid-Block B als chemisch und molekular definierte Materialien herzustellen. Durch den Wechsel der Reaktionsbedingungen zwischen den Polymerisationsschritten 1 und 2 können beide Monomere ohne Nebenreaktionen quantitativ polymerisiert werden. Im Produkt sind daher weder polymere Nebenprodukte noch unreagiertes Monomer vorhanden. Keines der im Stand der Technik angeführten Verfahren ist dazu in der Lage, diese Blockcopolymere nebenproduktfrei herzustellen.

35

Durch das frei zu wählende Mengenverhältnis der Monomere a und b können über die Variation der Blockmolekulargewichte von A und B die Eigenschaften des AB-Blockcopolymers, beispielsweise bezüglich ihrer Anwendbarkeit als Detergenzien, exakt eingestellt werden. Nach den Verfahren, die bisher bekannt waren ist dies nicht möglich.

40

Durch die Verwendung von aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel bei der Polymerisation des Dienblockes A wird dieser mit maximalem Anteil an 1,4 Mikrostruktur erhalten; d. h. die anionische Polymerisation läuft stark überwiegend, bis zu ca. 95% als 1,4-Addition ab. Dadurch wird eine tiefe Glasübergangstemperatur für Block A erreicht, was sowohl für die Verarbeitbarkeit, zum Beispiel beim Extrudieren, als auch für Anwendungen erwünscht oder sogar erforderlich ist. Die erreichten Glasübergangstemperaturen sind beim 1,3 Butadien-Polymerisat bei  $-80^{\circ}\text{C}$  bei 95% 1,4-Polymerisat und im Falle des Isoprenpolymerisats  $-70^{\circ}\text{C}$  bei 95% 1,4-polymerisat im Block A. Die im Stand der Technik angegebenen Verfahren, die von polaren Lösungsmitteln, wie THF (Tetrahydrofuran), Gebrauch machen, führen zu Polymeren mit höheren Glasübergangstemperaturen für Block A.

45

Die hydrierten AB-Blockcopolymere sind widerstandsfähiger gegenüber Oxidation und thermisch belastbarer als die nicht oder weniger hydrierten Produkte.

40

Dies macht sich positiv bei der Herstellung, Verarbeitung und bei der Anwendung bemerkbar. Zusätzlich weisen die hydrierten AB-Blockcopolymere, sofern als Ausgangsprodukt für den zweiten Reaktionsschritt hadriertes Polybutadien mit einem hohen Anteil von 1,4-Polymerisat verwendet wurde, einen hohen Kristallisationsgrad auf und sind in den meisten Lösungsmitteln unlöslich oder nur bei hohen Temperaturen (zum Beispiel in aromatischen und aliphatischen Lösungsmitteln) löslich. Die erfundungsgemäßen Produkte sind je nach relativer Kettenlänge der Blöcke A und B in Wasser oder in Alkanen löslich.

50

Die erfundungsgemäßen AB-Blockcopolymere können für die Herstellung von Emulsionen und Mikroemulsionen eingesetzt werden. Sie weisen in aliphatischen Alkanen lösliche Blöcke A auf. Eine Ausnahme hierfür ist jedoch das hydrierte 1,3 Butadien mit hohem Anteil an 1,4-Polymerisat.

55

Die erfundungsgemäßen AB-Blockcopolymere bilden in Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen mycellare Strukturen, die unterschiedlich ausgebildet sein können. Die kritische Mycellkonzentration (CMC) von den polymeren Amphiphilen ist kleiner als von niedermolekularen Amphiphilen. Die mycellaren Strukturen bilden als Feststoff mikrophasenseparierte Systeme.

60

Die in den Fig. 1 bis 3 angegebenen Beispiele stellen eine Auswahl aus möglichen mycellaren Strukturen dar und sind nicht beschränkend.

Die erfundungsgemäßen AB-Blockcopolymere und mycellaren Systeme können als Emulgatoren in der Medizin, Pharmazie und im Lebensmittelbereich Anwendung finden.

65

In Tabelle 1 bedeuten:

PI = OH-endfunktionalisiertes Polyisopren

PEP = OH-endfunktionalisiertes Poly(ethylenpropylen)

PEO = Polyethylenoxidblock im Copolymer

<sup>a</sup> mittels GPC bestimmt<sup>b</sup> aus  $M_n$  PEP und der Zusammensetzung mittels NMR bestimmt

	$M_n$ (PI bzw PEP) (Osmose)	$M_w/M_n$ (PI bzw PEP) (GPC)	$M_n$ (Copolymer) (Osmose)	$M_w/M_n$ (Copolymer) (GPC)	Zusammen- setzung (NMR)	
Beispiel 1	21500 <sup>a</sup>	1,02	40400	1,02	41% PEO	
Beispiel 2	23000 <sup>a</sup>	1,02	33300	1,02	32% PEO	
Beispiel 3	4480	1,03	19200	1,02	75% PEO	
Beispiel 4	4480	1,03	5970 <sup>b</sup>	1,04	20% PEO	
Beispiel 5	4280	1,03	20600	1,03	76% PEO	

Tabelle 1:

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Blockpolymeren mit mindestens zwei Blöcken welche aus verschiedenen Monomeren bestehen dadurch gekennzeichnet, daß der erste Block in einem ersten Reaktionsschritt und der zweite Block in einem zweiten Reaktionsschritt hergestellt wird. 5
2. Verfahren zur Herstellung von hydrophob-hydrophilen AB-Blockpolymeren nach Anspruch 1, bei denen die Monomere a einen in unpolaren Lösungsmitteln löslichen Block A und die Monomere b einen in polaren Lösungsmitteln löslichen Block B bilden, dadurch gekennzeichnet, daß der Block A in einem ersten Reaktionsschritt in einem unpolaren Lösungsmittel und der Block B in einem zweiten Reaktionsschritt in einem polaren Lösungsmittel hergestellt wird. 10
3. Verfahren zur Herstellung von hydrophob-hydrophilen AB-Blockcopolymeren durch anionische Polymerisation nach Anspruch 1 oder 2 bei denen die Monomereinheiten a des Blockes A ein konjugiertes Dien und die Monomereinheiten b des Blockes B ein Epoxid sind, dadurch gekennzeichnet, daß der Block A in einem ersten Reaktionsschritt in einem unpolaren Lösungsmittel hergestellt und der Block B in einem zweiten Reaktionsschritt in einem polaren Lösungsmittel hergestellt wird. 15
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation des Blockes A mittels eines Lithiumorganys als Initiator erfolgt. 20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation des Blockes B mittels mindestens einer Komponente eines Alkalimetallinitiators ausgenommen eines Lithiuminitiators aus der Gruppe von Alkalimetallorganyl, Alkalimetallhydrid und elementarem Alkalimetall als Initiator erfolgt. 25
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Lithiuminitiator im ersten Reaktionsschritt ein bifunktioneller Initiator ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zum Abschluß des ersten Reaktionsschrittes
  1. das Epoxid und
  2. ein Protonendonator zugegeben wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die in dem Block A auftretenden Doppelbindungen mindestens teilweise hydriert werden. 30
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelbindungen vollständig hydriert werden.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die in Block A auftretenden Doppelbindungen in Abschluß an die Säurezugabe hydriert werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Block A nach der Zugabe des Protonendonators oder nach der Hydrierung mindestens einmal in einem Lösungsmittel aufgelöst und das Lösungsmittel abdestilliert wird. 35
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel Benzol ist.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Destillation unter Vakuum durchgeführt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Destillation bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und 120°C evakuiert wird. 40
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Destillation bei Raumtemperatur durchgeführt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Block A nach der Zugabe des Protonendonators oder nach der Hydrierung abgetrennt und evakuiert wird. 45
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und 120°C evakuiert wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung des Blockes A bei einer Temperatur erfolgt, die Raumtemperatur nicht unterschreitet.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung des Blockes B bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und 50°C erfolgt. 50
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Block A aus einer reinen Komponente a hergestellt wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß Block A aus mindestens 2 verschiedenen Monomeren a und a' hergestellt wird. 55
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer a in einer höheren Konzentration eingesetzt wird als das Monomer a'.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß Block B aus einem reinen Monomer b hergestellt wird.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß Block B aus mindestens zwei Komponenten b und b' hergestellt wird. 60
25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer b in einer höheren Konzentration eingesetzt wird, als das Monomer b'.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß ein Block A der Kettenlänge von 10 bis 2000 Monomereinheiten a hergestellt wird. 65
27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß ein Block A der Kettenlänge von 20 bis 500 Monomereinheiten hergestellt wird.
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß ein Block B einer Kettenlän-

ge von 10 bis 2000 Monomereinheiten b hergestellt wird.

29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß ein Block B einer Kettenlänge von 20 bis 500 Monomereinheiten b hergestellt wird.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß AB-Blockcopolymere mit einer niedrigen Glasübergangstemperatur des Blockes A hergestellt werden.

5 31. AB-Blockcopolymer, dadurch gekennzeichnet, daß es nach einem der Ansprüche 1 bis 30 hergestellt wurde.

32. Mycellare Struktur, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem AB-Blockpolymer nach Anspruch 31 besteht.

10 33. Mycellare Struktur nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einem Lösungsmittel enthalten ist, das einen der Blöcke A oder B nicht löst.

34. Mycellare Struktur nach Anspruch 32 oder 33, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Gemisch von AB-Blockcopolymeren nach Anspruch 31 besteht.

15

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**

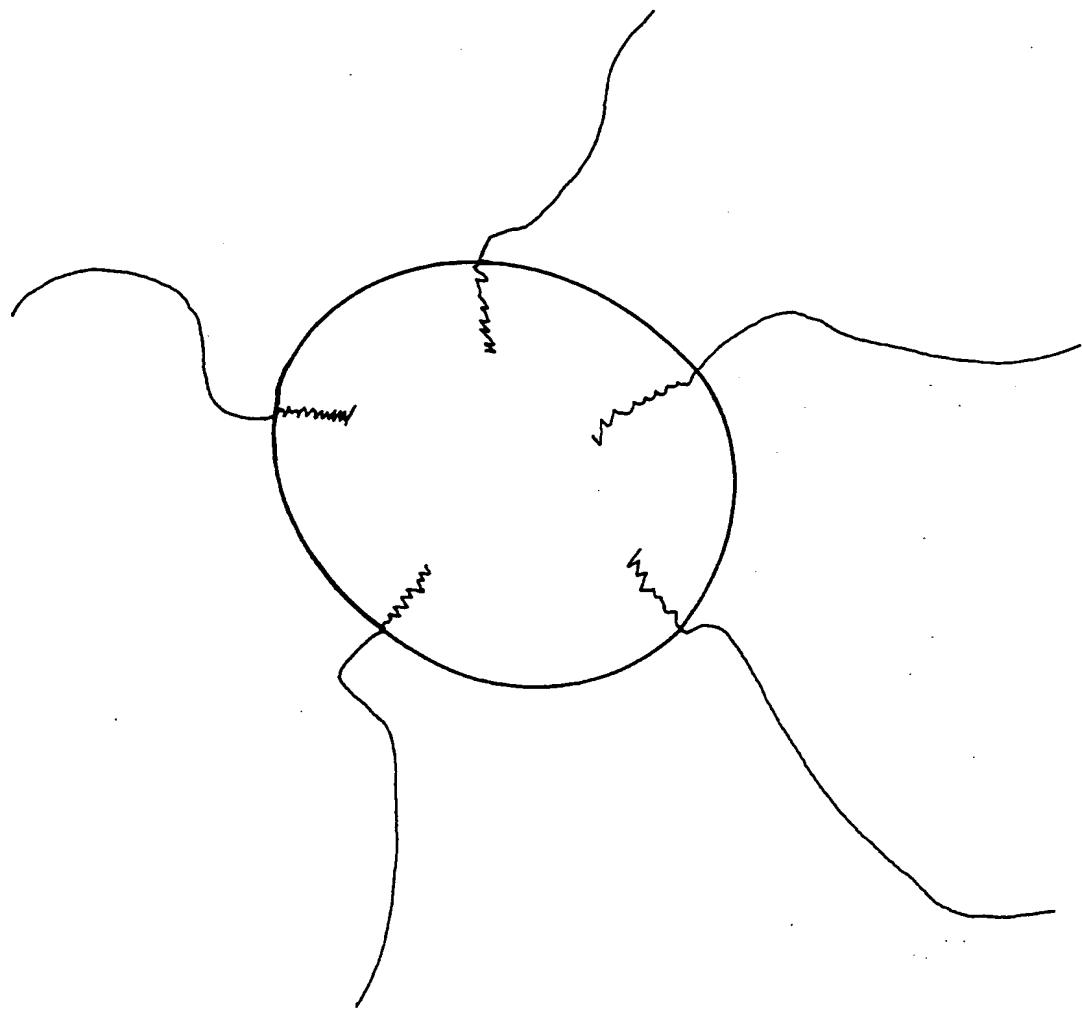


FIG. 1

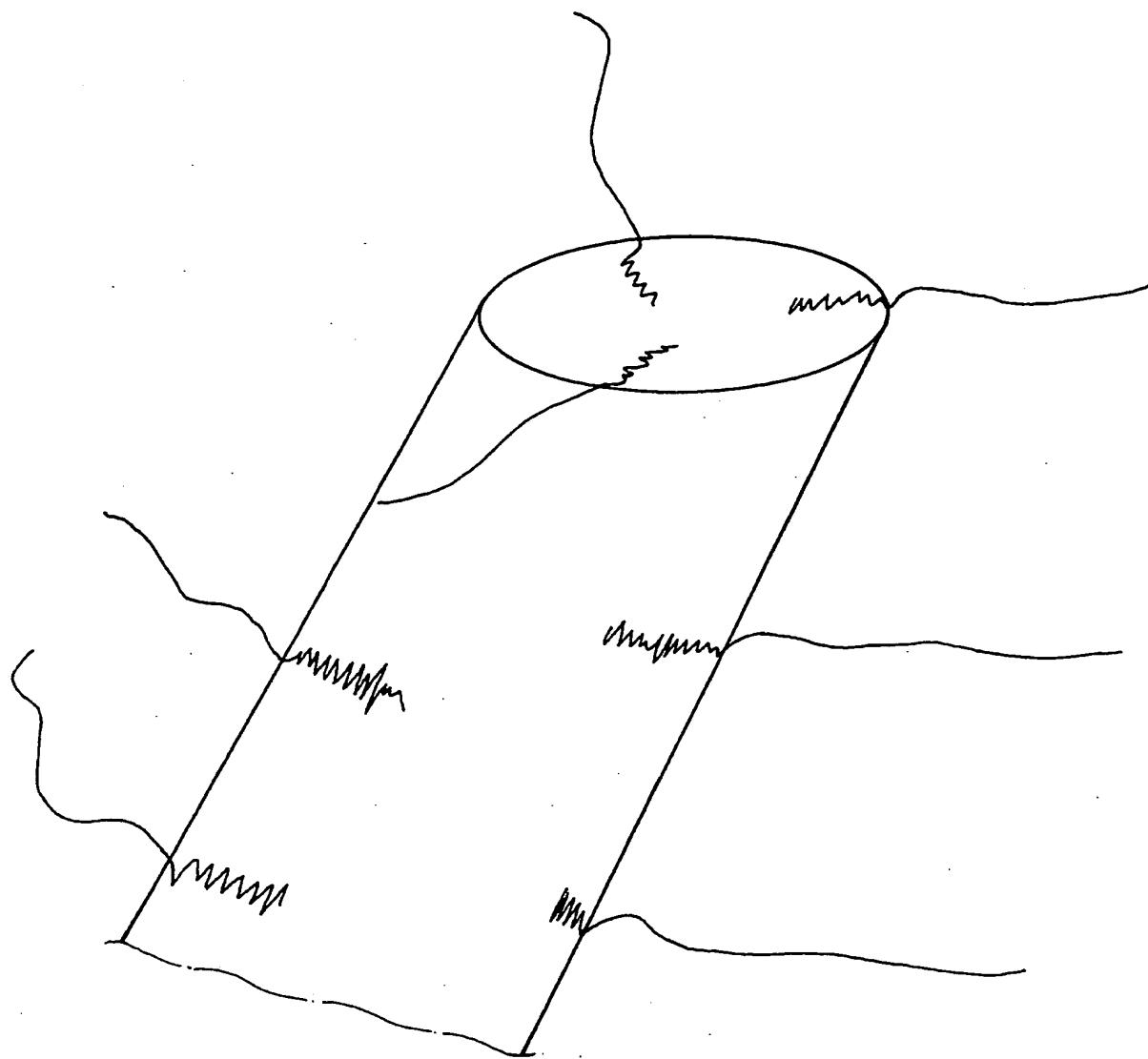


FIG. 2

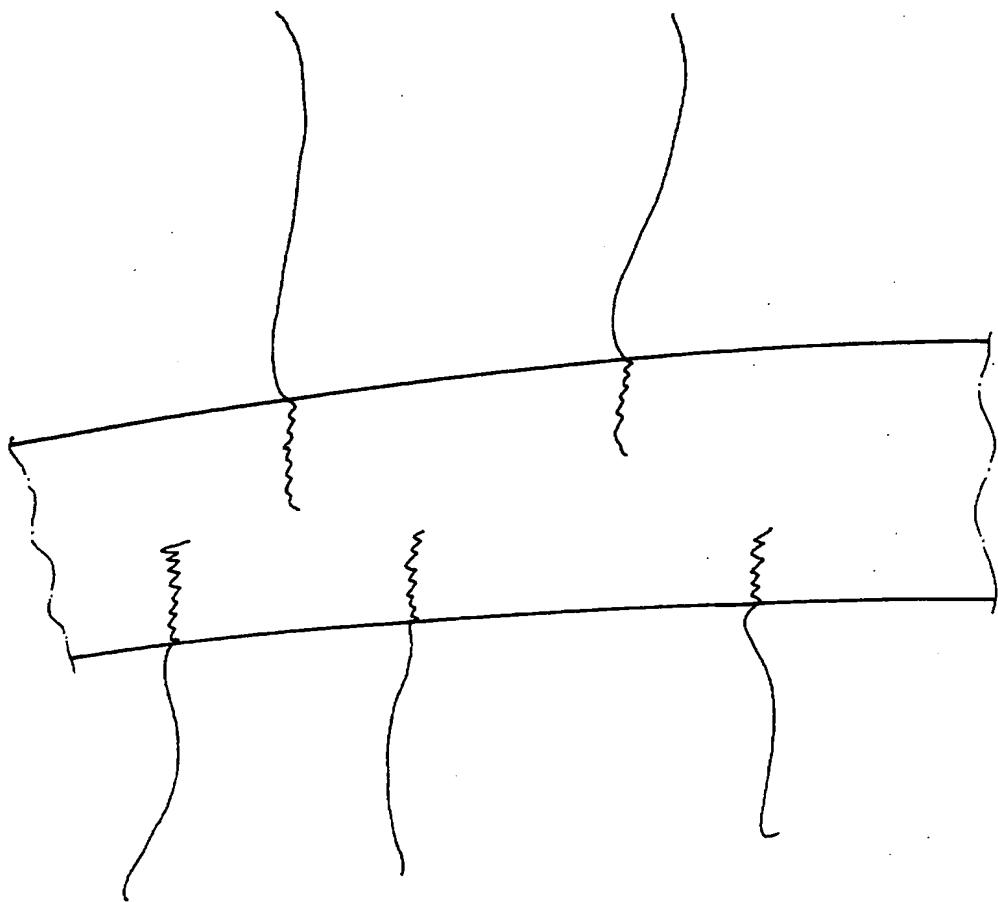


FIG. 3